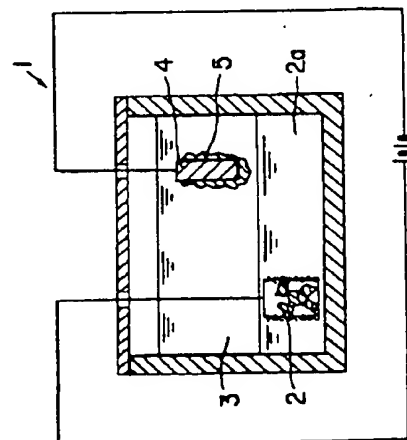


(54) **REFINING METHOD BY MOLTEN SALT ELECTROLYSIS**

- (11) 4-350192 (A) (43) 4.12.1992 (19) JP  
 (21) Appl. No. 3-121406 (22) 27.5.1991  
 (71) TOSHIBA CORP(1) (72) SHOICHI YOSHIDA(1)  
 (51) Int. Cl<sup>5</sup>. C25C3/00

**PURPOSE:** To dispense with melt-mixing of a high-purity metal, to produce an alloy in one step, to rationalize the process, to produce the product at a low cost, to reduce the number of stages in handling radioactive isotopes, etc., and to improve safety by using this method.

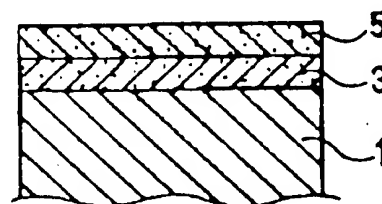
**CONSTITUTION:** A molten salt is used as an electrolytic bath 3, and a refined metal is electrodeposited on a cathode 4 and recovered in this refining method by molten salt electrolysis. The electrode current density and/or electrode potential are specified in electrolysis to electrodeposit a metal having a desired composition on the cathode or the metal concn. in the molten salt is adjusted to electrodeposit an alloy having a desired composition on the cathode, and a metal alloy 5 having the desired composition is produced.

(54) **INDUSTRIAL CHROME PLATING METHOD**

- (11) 4-350193 (A) (43) 4.12.1992 (19) JP  
 (21) Appl. No. 3-124140 (22) 29.5.1991  
 (71) TEIKOKU KUROMU K.K.(1) (72) KOJI TAKADA(3)  
 (51) Int. Cl<sup>5</sup>. C25D3/04, C23C28/02, C25D5/14, C25D5/26

**PURPOSE:** To offer a method of industrial chrome plating having high corrosion resistance.

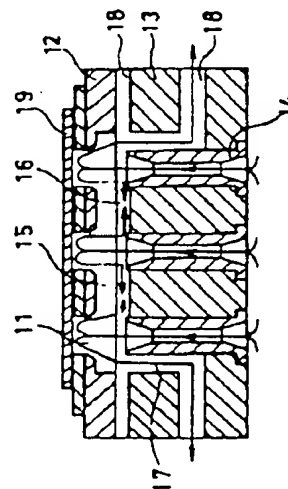
**CONSTITUTION:** The primer chrome plating 3 is applied by using a hydrosilicofluoric acid-base chrome plating bath as a plating bath and the top chrome plating 5 is applied by laminate plating on the primer chrome plating 3 by using a hydrosilicofluoric acid-base chrome plating bath in which methane-sulfonic acid is added so as to be 2-10g/l conc.

(54) **PARTIAL PLATING DEVICE**

- (11) 4-350194 (A) (43) 4.12.1992 (19) JP  
 (21) Appl. No. 3-150876 (22) 28.5.1991  
 (71) SUMITOMO METAL MINING CO LTD (72) HIROMOTO BITO  
 (51) Int. Cl<sup>5</sup>. C25D5/02

**PURPOSE:** To attain uniform plating by partially ejecting a plating solution from close vicinity of a mask plate to improve circulation of the plating solution.

**CONSTITUTION:** A material to be plated 19 is fixed while being positioned on the mask plate 12. The plating solution is ejected from the nozzle 14, and the insoluble anodic electrode and the material 19 to be plated are energized. In this device, distance between the tip of the nozzle 14 and the material to be plated 19 is so short that the plating solution is easily enabled to be filled in the space and is strongly stirred, and since the plating solution in which metallic conc. is lowered by plating is successively discharged, plating excellent in area accuracy and uniform in thickness is attained.



特開平4-350193

(43) 公開日 平成4年(1992)12月4日

(51) Int.Cl. <sup>3</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 5 D 3/04		8414-4K		
C 2 3 C 28/02		7217-4K		
C 2 5 D 5/14		6919-4K		
5/26	J	6919-4K		

審査請求 有 請求項の数 1 (全 4 頁)

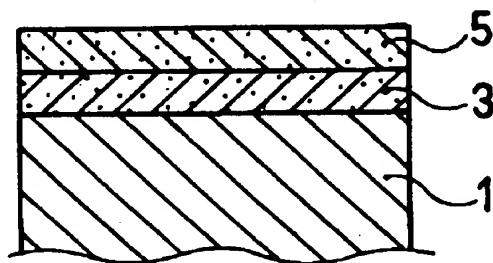
(21) 出願番号	特願平3-124140	(71) 出願人	591114582 帝国クロム株式会社 愛知県名古屋市熱田区沢上2丁目8番9号
(22) 出願日	平成3年(1991)5月29日	(71) 出願人	390023320 有限会社高田研究所 愛知県名古屋市中村区則武2丁目26番15号 マンション則武309号室
		(72) 発明者	高田 幸路 名古屋市千種区末盛通一丁目26番地
		(72) 発明者	沢田 徳重 名古屋市熱田区沢上二丁目8番9号 帝国 クロム株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 飯田 堅太郎 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 工業用クロムめっき方法

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 高度な耐食性を有する工業用クロムめっき方法を提供すること。

【構成】 めっき浴としてケイフッ酸系クロムめっき浴を使用して下地クロムめっきを施し、該下地クロムめっきの上に上層クロムめっきを、メタンスルホン酸を2～10g/lの濃度になるように添加したケイフッ酸系クロムめっき浴を用いて積層めっきすることを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ケイフッ酸系クロムめっき浴を使用して、下地クロムめっきを施し、該下地クロムめっき上に、メタンスルホン酸を2～10g/lの濃度となるように添加したケイフッ酸系クロムめっき浴から二層以上の上層クロムめっきを積層することを特徴とする工業用クロムめっき方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、金属表面に耐摩耗性と耐食性の優れた工業用クロムめっきを施す方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 クロムめっきは耐摩耗性に優れている（硬度が高く、かつ、摩擦係数が低い。）ため、工業用クロムめっきとして広く用いられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしクロムめっきは、耐食性に劣っている。めっき層に素地に達する無数のクラックが存在しているためである。

【0004】 即ち、工業用クロムめっきは、その膜厚に関係なく塩水噴霧試験により比較的短時間で素地金属の腐食が認められ、腐食性環境における使用には耐えられなかった。

【0005】 本発明の目的は、優れた耐食性と耐摩耗性を合わせもつ新規な工業用クロムめっきの方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明の工業用クロムめっき方法は、上記課題を下記構成により解決するものである。

【0007】 ケイフッ酸系クロムめっき浴を使用して、下地クロムめっきを施し、該下地クロムめっき上に、メタンスルホン酸を2～10g/lの濃度となるように添加したケイフッ酸系クロムめっき浴から二層以上の上層クロムめっきを積層することを特徴とする工業用クロムめっき方法。

【0008】

【手段の詳細な説明】 (i) 本発明の工業用クロムめっき方法は、ケイフッ酸系浴（ヘキサフルオロケイ酸系）クロムめっき浴を用いて、下地クロムめっきと二層以上の上層クロムめっきを積層することを第一の構成要件とする。

【0009】 ①ここでケイフッ酸系クロムめっき浴とは、基本的に無水クロム酸、硫酸、ケイフッ化物の水溶液である。ここにケイフッ化物とは、ケイフッ化水素酸、ケイフッ化ナトリウム、ケイフッ化カリウム等である。

【0010】 ②下地クロムめっき及び上層めっきの膜厚は、8μm以上、好ましくは10μm以上が必要であ

る。8μm未満では目的とする高耐食性が得られない。膜厚の上限は特に限定されないが、20μm以下で充分な耐食性が得られる。

【0011】 (ii) 本発明は、上記の上層めっきを、メタンスルホン酸（CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H）を2～10g/l、好ましくは3～8g/lの濃度になるように添加したケイフッ酸系クロムめっき浴で行なうことを第二の構成要件とする。

【0012】 メタンスルホン酸の添加量が2g/l未満では目的とする高耐食性を得ることが出来ず、また10g/lを超えるとめっきの光沢が低下するので好ましくない。

【0013】

【発明の作用・効果】 本発明の工業用クロムめっきは、後述の実施例で示す如く、上記のような構成により高度の耐食性を発揮する。即ち本発明の方法で形成されためっき皮膜は、塩水噴霧試験や腐食環境への暴露に対し、素地金属の腐食を完全に防止する性能を有する。

【0014】 従来の工業用クロムめっきの膜厚20μmのものは、塩水噴霧試験により1時間で赤錆を発生するのに対し、本発明の方法による同じく膜厚20μmの工業用クロムめっきは塩水噴霧試験300時間でも赤錆の発生を認めない。

【0015】 このような高度な耐食性を発揮する理由は下記の如くであると推定される。

【0016】 本発明者等は、従来のケイフッ酸系クロムめっき浴から電析されたクロムめっき層とメタンスルホン酸を添加したケイフッ酸系クロムめっき浴から電析されたクロムめっき層を、X線回折試験により比較したところ、両めっき層は異なった結晶配向性を持つことを発見した。即ち従来のケイフッ酸系クロムめっき浴から電析されたクロムめっき層は、X線回折において、ミラー指数（110）、（200）及び（211）の面に三つのピークを示し、特に（110）及び（200）の面に強いピークを示し、（211）の面に弱いピークを示した。これに対し、メタンスルホン酸を添加したケイフッ酸系クロムめっき浴から電析されためっき層は、（110）面のピークが完全に消滅して、（200）及び（211）面のピークのみを示し、特に（211）の面に強いピークを示した。この結晶配向性は従来公知のクロムめっき層には見られないもので、新規なクロムめっきであることが確認された。

【0017】 本発明者等ははこの互いに異なった結晶配向性を持つクロムめっき層を積層させることにより、クロムめっき層に存在するクラックが素地に貫通することを妨げて、素地に達するクラックのないクロムめっきが出来るのではないかの着想に至り、鋭意研究を重ねた結果、高度な耐食性を発揮する工業用クロムめっきを実現する本発明に到達したのである。本発明のこのような効果は上記の構成要件を満足するときのみ得られるもので

ある。即ち、ケイフッ酸系クロムめっき浴の代わりにサージェント浴を使用しても、このような効果は得られない。また下地めっきと上層めっきの順序を逆にしても、または共にメタンスルホン酸添加浴を使用しても高耐食性の効果は得られないことが実験の結果確かめられた。

\* 【0018】

【実施例】本発明の効果を確認するために行なった実施例について説明をする。

【0019】下地めっき用浴として下記のケイフッ酸系クロムめっき浴を使用した。

\* 【0020】

#### ケイフッ酸系浴

無水クロム酸	$\text{CrO}_3$	250 g/l
硫酸	$\text{H}_2\text{SO}_4$	1 g/l
ケイフッ化カリウム	$\text{K}_2\text{SiF}_6$	3 g/l

上記と同様のめっき浴メタンスルホン酸 ( $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ) 3 g/l を添加した浴を上層めっき用浴として使用した。

【0021】軟鋼板 (100×50×1mm) を試験片として使用し、上記の下地めっき用浴を使用して、浴温55℃において、電流密度40 A/dm<sup>2</sup> の電解条件にて膜厚10 μmの下地クロムめっきを施し、さらにその上に、上記の上層めっき用浴を使用して、同様の電解条件にて膜厚10 μmの上層めっきを施した。

【0022】①この本発明の方法でクロムめっきを施しためっき試験片を用いて、ASTM-B117 (JIS-Z-2371) の規格による塩水噴霧試験を行なったところ、噴霧時間300時間後も赤錆の発生を認めず、腐食程度を示すレーティングナンバー (以下「RN」と略す。) は10を示した。

【0023】②またこのめっき試験片を用いて複合サイクル腐食試験を行なった。

【0024】試験条件は、温度50℃における塩水噴霧試験4時間と、温度50℃、相対湿度95%の湿潤試験20時間を1サイクルとするものである。

【0025】この複合サイクル腐食試験10サイクル後も赤錆の発生を認めず、RNは10であった。

【0026】③また、この試験片の表面硬度をASTM-B578 (JIS-Z-2251) の方法でピッカース硬度試験を行なったところ、ピッカース硬度Hv. 1100を示し、従来公知の工業用クロムめっきよりも高い硬度を示した。

【0027】

【比較例1】本発明の効果の優位性を確認するために下記の比較試験を行なった。

【0028】実施例における下地めっきに使用した公知※

#### サージェント浴

無水クロム酸	$\text{CrO}_3$	250 g/l
硫酸	$\text{H}_2\text{SO}_4$	2.5 g/l

【0034】

【比較例4】実施例における上層めっき用浴と同様のメタンスルホン酸添加ケイフッ酸系クロムめっき浴のみを用いて膜厚10 μmのめっき層を積層した二層めっきを行ない、塩水噴霧試験を行なったところ、噴霧時間72時間後に赤錆の発生を認め、300時間後のRNは7

※のケイフッ酸系クロムめっき浴を使用して、実施例と同様の試験片に、同一の電解条件で膜厚20 μmの公知の工業用クロムめっきを施しためっき試験片を用いて実施例と同様の塩水噴霧試験を行なったところ、1時間の噴霧で赤錆の発生を認め、300時間の噴霧時間後は全面赤錆に覆われて、RNは1であった。

【0029】なお、実施例と同一の複合サイクル腐食試験10サイクル後のRNは3であった。また、ピッカース硬度はHv. 900であった。

【0030】

【比較例2】上記の実施例における上層めっき用浴と下地めっき用浴との順序を逆にして、メタンスルホン酸添加浴を用いて下地めっきを、従来のケイフッ酸系クロムめっき浴で上層めっきを、実施例と同一の電解条件で施しためっき試験片を用いて実施例と同様の塩水噴霧試験を行なったところ、噴霧時間24時間後に赤錆の発生を認め、300時間後のRNは4であった。

【0031】また実施例と同様の複合サイクル腐食試験の10サイクル後のRNは3であった。

【0032】

【比較例3】実施例におけるケイフッ酸系クロムめっき浴の代わりに、下記のサージェント浴を用いて下地めっき用浴とし、さらに同一のサージェント浴にメタンスルホン酸6 g/l を添加して上層めっき用浴として、実施例と同一の電解条件で積層めっきを行なってめっき試験片を作成して、上記と同様の塩水噴霧試験をおこなった。噴霧時間24時間後に赤錆の発生を認め、300時間後のRNは6であった。また実施例と同様の複合サイクル腐食試験10サイクル後のRNは6であった。

【0033】

であった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のクロムめっき方法で形成するめっき膜のモデル図である。

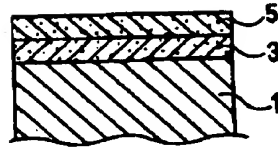
【符号の説明】

1 被めっき物、

3 下地クロムめっき膜、

5 上層クロムめっき膜。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 森 正造  
名古屋市熱田区沢上二丁目8番9号 帝国  
クロム株式会社内

(72)発明者 伊藤 裕己  
名古屋市熱田区沢上二丁目8番9号 帝国  
クロム株式会社内